

естественное объяснение в рамках радикального механизма чередующейся сополимеризации.

Сополимеризацию ВДХ-БА проводили в массе, в ампулах-дилатометрах при 22°, [ДЦК]=7,2·10<sup>-3</sup> моль/л. Мономерные смеси освобождали от кислорода воздуха много-кратным перемораживанием в вакууме. При спонтанной и инициированной сополимеризации системы Ст-БА-ZnCl<sub>2</sub> в присутствии 50% толуола приготовление комплекса БА с ZnCl<sub>2</sub>, составление реакционных смесей, заполнение ампул-дилатометров проводили в атмосфере сухого очищенного аргона. К смеси стирола с толуолом (в случае инициированного процесса – и с инициатором) добавляли комплекс БА-ZnCl<sub>2</sub>. Мономеры предварительно перегоняли в атмосфере аргона и вносили в бокс без контакта с воздухом. Состав сополимеров ВДХ-БА определяли анализом на хлор, Ст-БА – элементным анализом. Относительные активности рассчитывали методом Джоши – Капура. Характеристические вязкости определяли в вискозиметре Уббелоде в ацетоне при 25°. ZnCl<sub>2</sub> дважды перегоняли перед использованием. По данным хроматографического анализа чистота БА – 99,7%, стирола – 99,9%.

Научно-исследовательский институт  
химии при Горьковском государственном  
университете им. Н. И. Лобачевского

Поступила в редакцию  
5 VI 1972

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Зубов, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., A13, 1305, 1971.
2. А. В. Рябов, Ю. Д. Семчиков, Л. А. Смирнова, Н. Н. Славницкая, Н. Л. Хватова, В. Н. Кащаева, Высокомолек. соед., A13, 1414, 1971.
3. B. Yamada, I. Kusuki, T. Otsu, Makromolek. Chem., 137, 29, 1970.
4. S. Yabumoto, K. Ishii, K. Arita, J. Polymer Sci., 8, A-1, 295, 1970.
5. C. Walling, J. Amer. Chem. Soc., 71, 1930, 1949.
6. S. Yabumoto, K. Ishii, K. Arita, J. Polymer Sci., 7, A-1, 1577, 1969.
7. N. G. Gaylord, J. Polymer Sci., C31, 247, 1970.
8. I. Furukawa, E. Kobayashi, Y. Iseda, J. Polymer Sci., B8, 47, 1970.

УДК 541.64:547.399:546.814

## СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ ЭФИРОВ И НИТРИЛОВ В ПРИСУТСТВИИ SnCl<sub>4</sub>

Н. Л. Хватова, Ю. Д. Семчиков, А. В. Рябов,  
Н. К. Киреева

При изучении сополимеризации в присутствии комплексообразователей (КО) системы обычно делают на две группы [1]: когда комплексы соизмеримой прочности образуются с обоими мономерами или когда один из мономеров образует комплекс, второй практически лишен способности к комплексообразованию.

Наименее полно исследована первая группа. Системы, относящиеся к первой группе, рассматривались в работах [1–3], где получен важный вывод о том, что в присутствии КО при сополимеризации акриловых и метакриловых эфиров  $r_1^{3\Phi}, r_2^{3\Phi} \rightarrow 1$ , т. е. теряются отличия в индивидуальной реакционной способности мономеров.

Вопрос о том, насколько этот эффект является общим для систем первой группы, остается открытым. Между тем, выявление общих закономерностей в сополимеризации систем первой группы, безусловно, способствовало бы более полному выявлению механизма активирующего действия комплексообразующих солей.

Нам представляется, что весьма интересной в этом отношении является сополимеризация непредельных эфиров и нитрилов, поскольку именно для представителей этих классов мономеров наиболее велики кинетические эффекты комплексообразования при использовании их в системах второй группы.

В данной работе исследована сополимеризация метилметакрилата (ММА) с акрилонитрилом (АН) и метакрилонитрилом (МАН), а также бутилакрилата (БА) с АН и МАН в широком диапазоне концентраций SnCl<sub>4</sub>.

Из рис. 1 следует, что при сополимеризации MMA ( $M_1$ ) с АН и МАН и БА ( $M_1$ ) с АН и МАН в присутствии  $\text{SnCl}_4$  во всех случаях имеет место возрастание  $r_1^{\text{аф}}$  и уменьшение  $r_2^{\text{аф}}$  по сравнению с величинами, отвечающими сополимеризации в массе. Последнее означает избирательную активацию эфира. Аналогичный эффект был обнаружен нами ранее при использовании в качестве  $\text{KO AlBr}_3$  [4]. Следовательно, речь идет о достаточно общем явлении, связанном со спецификой мономеров.

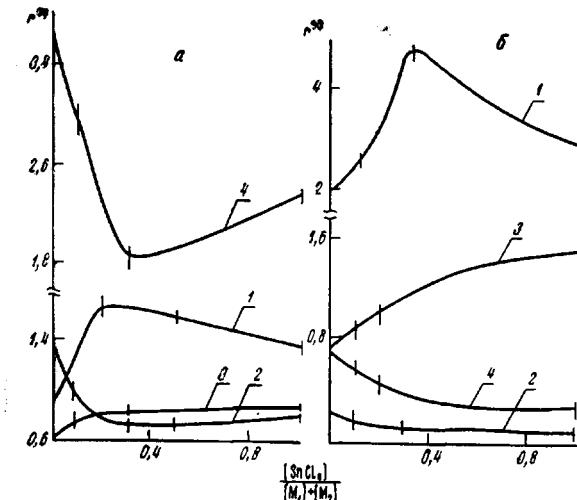


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость  $r_1^{\text{аф}}$  (1, 3) и  $r_2^{\text{аф}}$  (2, 4) от содержания  $\text{SnCl}_4$  при 50°:

а: 1, 2 — БА — АН; 3, 4 — БА — МАН; б: 1, 2 — ММА — АН; 3, 4 — ММА — МАН

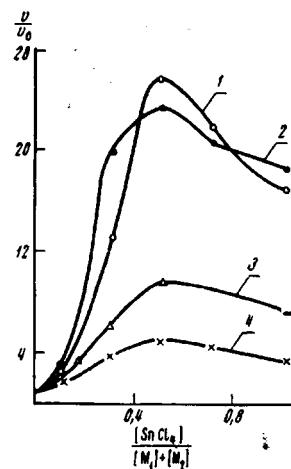


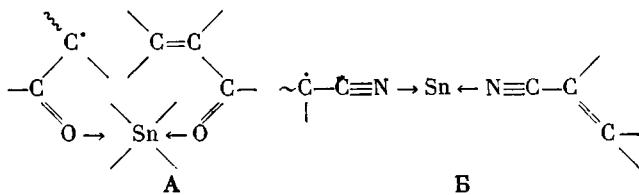
Рис. 2

Рис. 2. Зависимость относительной скорости сополимеризации эквимольных смесей БА-МАН (1); ММА-МАН (2); ММА-АН (3) и БА-АН (4) от содержания  $\text{SnCl}_4$  при 50° и  $[\text{ДАК}] \cdot 10^2 = 2,67$  (1, 2) и 1,08 моль/л (3, 4)

Наблюдаемые изменения в величинах  $r_1^{\text{аф}}$ ,  $r_2^{\text{аф}}$  особенно велики при  $[\text{SnCl}_4]/([M_1] + [M_2]) = 0,2 - 0,3$ . В этих условиях, по-видимому, большая часть радикалов роста связана  $\text{SnCl}_4$ , а активация стадии роста обусловлена образованием радикалом и мономером циклического переходного комплекса с участием одной молекулы  $\text{KO}$  [1]. С точки зрения этой концепции избирательную активацию эфиров можно объяснить особенностями стереохимии циклического переходного комплекса. Для переходного комплекса, так же как и для комплекса в основном состоянии, по-видимому, должен выполняться принцип максимального перекрывания орбиталей металла и гетероатомов лигандов. В этом случае можно допустить геометрическое подобие комплексов радикалов и мономеров в основном и переходном состояниях. Для Sn с координационным числом 6 характерны октаэдрические комплексы *цис*- и *транс*-конфигурации, способные к одновременному существованию в растворе [5].

С точки зрения стереохимии циклический переходный комплекс мономера и радикала эфира с участием одной молекулы  $\text{SnCl}_4$  в наибольшей степени отвечает конфигурации октаэдрического *транс*-комплекса. В этом комплексе реакционные центры мономера и радикала эфира находятся в непосредственной близости, что предопределяет возможность взаимодействия. В *транс*-комплексах мономера и радикала нитрилов реакционные центры существенно разделены, в смешанных комплексах эфиров и нитрилов разделенность реакционных центров промежуточная между крайними случаями, разобранными выше. При неблагоприятном расположении

жении реакционных центров взаимодействующих лигандов сближение их приводит к нарушению перекрывания орбиталей гетероатомов лигандов и металла, что связано с затратой энергии и приводит к возрастанию энергии активации акта роста. С этой точки зрения эффективность активации различных стадий роста отвечает неравенству  $k_{11}' > k_{12}'$ ,  $k_{21}' > k_{22}'$ , отражающему степень разделенности реакционных центров в комплексах. Неравенство находится в соответствии с наблюдаемым возрастанием  $r_1^{\circ\Phi}$  и уменьшением  $r_2^{\circ\Phi}$  при сополимеризации в присутствии  $\text{SnCl}_4$  по сравнению с процессом в масе.



Следует заметить, что предложенная схема не противоречит гипотезе переноса лигандов в переходном комплексе [1]. В этом случае состояние А можно рассматривать как переходное в реакции обмена лигандов:  $\text{C}=\text{O}:\text{Sn}\leftarrow\text{O}=\text{C} \rightleftharpoons \text{C}=\text{O}\rightarrow\text{Sn}\leftarrow\text{O}=\text{C} \rightleftharpoons \text{C}=\text{O}\rightarrow\text{Sn}:\text{O}=\text{C}$ . Известно, что для Sn координационное число 5 не менее характерно, чем 6.

С возрастанием содержания  $\text{SnCl}_4$  для некоторых систем  $r_1^{\circ\Phi}$  несколько снижается, а  $r_2^{\circ\Phi}$  увеличивается. Изучение ИК-спектров смесей  $[\text{SnCl}_4]/([\text{M}_1]+[\text{M}_2])=0,5$  показало, что при данной концентрации КО практически весь нитрил связан  $\text{SnCl}_4$ , тогда как эфир находится как в свободном, так и связанном состоянии. На основании [1] можно допустить, что в этих условиях радикалы роста также находятся в виде комплексов со  $\text{SnCl}_4$ . Тогда, исходя из выражений для  $r_1^{\circ\Phi}$ ,  $r_2^{\circ\Phi}$ , приведенных в [3] применительно к нашим системам, получаем

$$r_1^{\circ\Phi} = \frac{k_{1s_1}(1-\beta) + k_{1s_1s}\beta}{k_{1s_2s}}, \quad r_2^{\circ\Phi} = \frac{k_{2s_2s}}{k_{2s_1}(1-\beta) + k_{2s_1s}\beta},$$

где  $\beta$  — доля комплексно-связанного эфира,  $S$  — комплексообразователь,  $k$  — константы элементарных реакций, в частности,  $k_{2s_1s}$  — константа скорости взаимодействия комплексно-связанного радикала нитрила с комплексом эфира.

Известно, что акты роста с участием одной молекулы КО проходят с более высокой скоростью, чем с двумя [1]. В связи с этим наблюдаемое увеличение  $r_2^{\circ\Phi}$  с ростом содержания  $\text{SnCl}_4$  (рост  $\beta$ ) обусловлено  $k_{2s_2s} > k_{2s_1s}$ , а уменьшение  $r_1^{\circ\Phi}$  связано с  $k_{1s_1s} > k_{1s_2s}$ .

Наблюдаемый эффект уменьшения скорости сополимеризации при значительных концентрациях  $\text{SnCl}_4$  (рис. 2), вероятно, также объясняется участием в акте роста цепи двух молекул КО.

### Экспериментальная часть

Мономеры очищали методом ректификации. Чистота БА по данным хроматографического анализа 99,6%, остальных мономеров 99,9%.

Приготовление смесей и заполнение ампул-дилатометров осуществляли в боксе в атмосфере сухого аргона. Кинетику сополимеризации изучали дилатометрически. Сополимеризацию систем, содержащих АН, проводили в 66%-ном растворе толуола. Сополимеры 7%-ной конверсии многократно очищали методом переосаждения, доводили до постоянного веса и анализировали на азот по методу Кельдаля.

Относительные активности мономеров рассчитывали методом Джоши — Капура. Величины ошибок соответствуют вертикальным штрихам на кривых рис. 1.

ИК-спектры мономеров и их комплексов снимали на приборе ИКС-14А.

Научно-исследовательский институт химии  
при Горьковском государственном  
университете им. Н. И. Лобачевского

Поступила в редакцию  
6 VII 1972

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Зубов, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., A13, 1305, 1971.
  2. Л. И. Валуев, В. П. Зубов, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 185, 342, 1969.
  3. В. П. Зубов, Л. И. Валуев, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, J. Polymer Sci., 9, A-1, 833, 1971.
  4. Ю. Д. Семчиков, А. В. Рябов, Н. Л. Хватова, Е. Н. Мильченко, Высокомолек. соед., A13, 451, 1973.
  5. И. П. Гольдштейн, Е. И. Гурьянова, Е. А. Кочешков, Докл. АН СССР, 161, 111, 1965.
- 

УДК 541.64:547.82

## КОНСТАНТЫ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ НЕКОТОРЫХ АЗОТ- И СЕРОСОДЕРЖАЩИХ МОНОМЕРОВ С 2,5-ДИВИНИЛПИРИДИНОМ

*Г. А. Артюшин, М. И. Друзин*

Настоящее исследование посвящено определению констант сополимеризации 2-(β-этилтиобутил)-5-винилпиридинина (ЭТБ); 2-(β-этилтиоэтил-N-диэтиламино)-5-винилпиридинина (ЭТЭА); 2-(β-этилтиоэтил-N-пиперидин)-5-винилпиридинина (ЭТЭП) с 2,5-дивинилпиридином (ДВП).

### Экспериментальная часть

ЭТБ, т. кип. 147–150°/0,5 tor;  $n_D^{21}$  1,5533;  $d_4^{20}$  0,996; ЭТЭА, т. кип. 135–137°/0,4 tor;  $n_D^{20}$  1,5443;  $d_4^{20}$  1,006 и ЭТЭП, т. кип. 155–157°/0,4 tor;  $n_D^{20}$  1,5580;  $d_4^{20}$  1,038 получены присоединением к ДВП соответственно бутилмеркаптана, диэтиламиноэтантиола и пиперидиноэтантиола. Перед применением мономеры и ДВП многократно (2–4 раза) перегоняли в токе сухого очищенного азота.

В качестве инициатора использовали динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК) в количестве 0,03 моль/л, который перед применением дважды перекристаллизовывали из метанола.

Сополимеризацию проводили при  $70 \pm 1^\circ$  в ампулах в среде сухого очищенного азота до стадии, не превышающей 10–15%-ной конверсии мономеров, после чего реакцию прерывали охлаждением ампул смесью сухого льда с ацетоном. Из реакционной смеси экстракцией бензolem выделяли трехмерный продукт реакции, в котором определяли содержание серы [1]. По содержанию серы в последнем рассчитывали состав сополимера.

### Результаты и их обсуждение

Константы сополимеризации рассчитывали по дифференциальному уравнению состава сополимера, предложенному Джоши и Капуром [2]:

$$r_2 = \left[ \left( \frac{M_1}{M_2} \right)^2 \frac{m_2}{m_1} \right] r_1 + \frac{M_1}{M_2} \left( \frac{m_2}{m_1} - 1 \right),$$

где  $M_1$  и  $M_2$ ;  $m_1$  и  $m_2$  — мольные доли мономеров в исходной смеси и вошедшие в состав сополимера ( $M_2$  и  $m_2$  относятся к дивинильному компоненту).

Рассчитанные методом наименьших квадратов [3] константы сополимеризации приведены в таблице.

Полученные значения констант сополимеризации находятся в хорошем соответствии с величинами, найденными по методу Файнемана — Росса [4].